

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268152  
(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

C07C 47/02  
B01J 31/22  
C07C 45/50  
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-081400  
(22)Date of filing : 03.04.1996

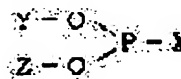
(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP  
(72)Inventor : URATA HISAO  
WADA YASUHIRO

(54) PRODUCTION OF ALDEHYDES

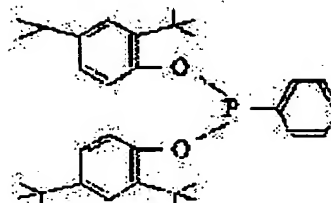
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the suppression of side reactions and produce aldehydes in high selectivity, etc., for straight-chain isomers by carrying out a hydroformylating reaction of an olefinic compound in the presence of a group VIII metal using a phosphonite compound having a specific structure as a ligand.

SOLUTION: (B) An olefinic compound is reacted with carbon monoxide and hydrogen in the presence of (A) a catalyst containing a group VIII metal (especially preferably rhodium) and an acyclic phosphonite compound of formula I [X, Y and Z are each a (substituted) hydrocarbon] to afford the corresponding aldehyde. The phosphonite compound is used in an amount selected from the range of preferably 0.1-200mol in the component A. For example, a compound of formula II is cited as the compound of formula I.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268152

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/02		9049-4H	C 0 7 C 47/02	
B 0 1 J 31/22			B 0 1 J 31/22	Z
C 0 7 C 45/50		9049-4H	C 0 7 C 45/50	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-81400	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月3日	(72) 発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	和田 康裕 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 アルデヒド類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応活性及びアルデヒド生成物中の直鎖異性体の選択率に良好な成績を示し、かつ、同時に副反応であるオレフィン性化合物の還元反応が抑制される方法を提出する。

【解決手段】 オレフィン性化合物を、第8族金属および3価の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、3価の有機リン化合物として非環状のホスホナイト化合物を用いるアルデヒド類の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン性化合物を、第8族金属および三価の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、三価の有機リン化合物として、下記一般式(I)で表わされる非環状のホスホナイト化合物を用いることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

## 【化1】



(式中、X、YおよびZは置換又は未置換の炭化水素基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルデヒド類の製造方法に関する。詳しくはオレフィン性化合物をヒドロホルミル化反応させて対応するアルデヒド類を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン性化合物を、触媒の存在下に一酸化炭素及び水素と反応させて、アルデヒド類またはその水添物であるアルコール類を製造する反応は、ヒドロホルミル化反応として知られている。ヒドロホルミル化反応の触媒としては、通常リンを含有する配位子で修飾されたロジウム等の第8族金属が用いられており、触媒の金属成分と共に用いられる配位子により反応の活性及び生成物の選択性が大きく変化することが知られている。したがってヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施するためには、反応活性及び生成物の選択性の向上並びに副反応によるオレフィン還元生成物の抑制が重要な課題であり、そのための配位子の設計が盛んに行われている。このような方法として、各種のホスフィン化合物を用いるヒドロホルミル化方法や、各種のホスファイト化合物を用いるヒドロホルミル化方法が報告されている。

【0003】ヒドロホルミル化反応の配位子として、ホスホナイト化合物が使用された例は極めて少ない。例えば、米国特許4400547号においては、炭素数2～20のオレフィン類のヒドロホルミル化反応で使用するリン化合物としてPhP(OPh)<sub>2</sub>又はEtP(OPh)<sub>2</sub>が例示されているが、その詳細は記載されていない。また、He Binglinらは、ポリマーに結合したホスホナイト化合物とRh触媒を使用し、ジイソブチレンのヒドロホルミル化反応を行った例を報告しており、この文献中では、反応温度110℃、反応圧力100気圧、反応時間6時間で、転化率64.3%、アルデヒド収率60.8%、アルコール収率3.5%の結果が得られたと記載されている(Sci. Chin. Ser. B(Engl. Ed.), 31(3), 269(1988))。このようにホスホナイト化合物を用いてヒドロ

ホルミル化反応を行った例は非常に少なく、さらに、ホスホナイト化合物を使用した錯体触媒がオレフィン化合物のヒドロホルミル化反応に有効であることを報告した例はない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】また、従来開示されている種々の単座ホスフィン又は単座ホスファイトのようなリン配位子を用いたヒドロホルミル化反応の活性は必ずしも満足しうるものではなく、また副生成物の生成が商業生産において経済性の低下をもたらしている。この副生成物の内、特にオレフィン性化合物がヒドロホルミル化反応を起こさずに、水素ガスにより還元されて生じるパラフィン類は価値が低い。従って、この水添反応のような副反応を起こさない配位子の開発が強く望まれている。

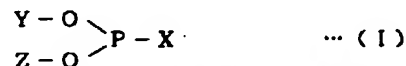
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒドロホルミル化反応において、反応活性及び目的生成物の選択性を向上、維持するのに有効な配位子の検討を鋭意進める過程で、特定の構造を有するホスホナイト化合物を配位子とする第8族金属化合物の存在下にヒドロホルミル化反応を行うことにより、その反応活性及びアルデヒド生成物中の直鎖異性体の選択率に良好な成績を示し、かつ、同時に副反応であるオレフィン性化合物の還元反応が抑制されることを見い出して本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、オレフィン性化合物を、第8族金属および三価の有機リン化合物を含む触媒の存在下に、一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、三価の有機リン化合物として、下記一般式(I)で表わされる非環状のホスホナイト化合物を用いることを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

## 【0007】

## 【化2】



(式中、X、YおよびZは置換又は未置換の炭化水素基を表す。)

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明で使用する非環状のホスホナイト化合物を表す一般式(I)中のX、YおよびZは、それぞれ置換又は未置換の炭化水素基を表わし、これら相互の間には結合が形成されていないものとする。炭化水素基としては炭素数1～30の分岐があってもよいアルキル基、シクロアルキル基、分岐があってもよいアルケニル基、又は炭素数6～30のアリール基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基な

どが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0009】炭化水素基X、Y、Zの置換基としては、炭素数1~30、好ましくは1~8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6~22、好ましくは6~14のアリール基、炭素数1~30、好ましくは1~8のアルコキシ基、炭素数7~30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基であるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、2-シクロヘキセニル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。これらの置換基は、X、YおよびZのそれぞれの炭化水素基に対して1~3個置換していてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なってもよい。

【0010】一般式(I)で表わされる化合物のうち、YおよびZが芳香族炭化水素基である、下記一般式(I)で示される非環状のホスホナイト化合物が好ましい。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、R<sup>1</sup>は置換又は未置換の炭化水素基を、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>はそれぞれ置換又は未置換の芳香族炭化水素基を表す。)

一般式(II)中、R<sup>1</sup>の定義は一般式(I)中のXの定義と同じであり、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>で表わされる芳香族炭化水素基は、置換又は未置換の炭素数6~30のアリール基である。

【0013】R<sup>1</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、フェニル基、2-エチルフェニル基、2-*i*-プロピルフェニル基、2-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられ、中でもフェニル基、2-*i*-プロピルフェニル基が好適である。

【0014】Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>として具体的には、フェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル基、2-シクロヘキシル-4-メチルフェニル基、4-シアノ-2-メトキシフ

ェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、1-ナフチル基、9-フェナンチル基、3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基等が挙げられる。中でもAr<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>としては、フェニル基、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、3,6-ジ-*t*-ブチル-2-ナフチル基が好適である。ここでAr<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>のうち少なくとも一方は置換基を有する芳香族炭化水素基であるのが好ましい。

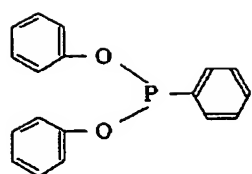
【0015】R<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>の置換基としては炭素数1~30、好ましくは1~8のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6~22、好ましくは6~14のアリール基、炭素数1~30、好ましくは1~8のアルコキシ基、炭素数7~30のアルキルアリール基、アリールアルキル基、アシル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、アルキルアミノ基、さらには水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの置換基は、R<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>のそれぞれの炭化水素基に対して1~3個置換していてもよく、かつ、各々の置換基は同じでも異なってもよい。一般式(II)で表わされる非環状ホスホナイト化合物の代表例を次に示す。

【0016】

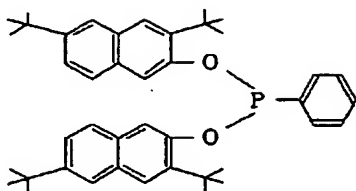
【化4】

【0017】

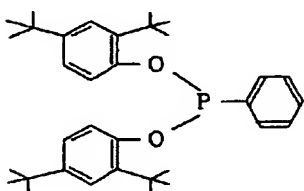
【化5】



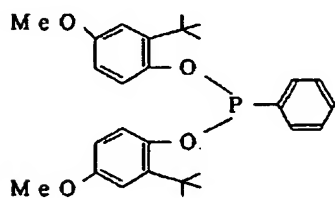
... (1)



... (2)



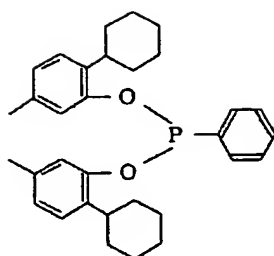
... (3)



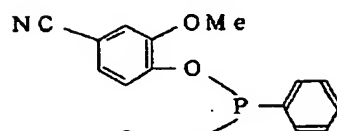
... (4)

(5)

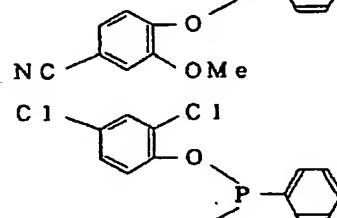
特開平9-268152



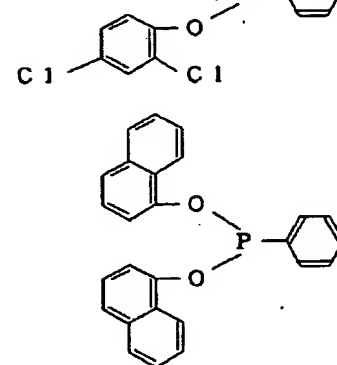
... (5)



... (6)

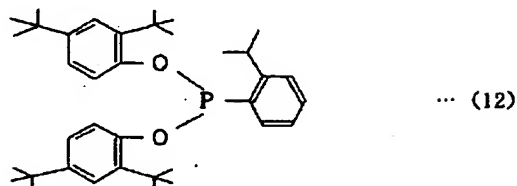
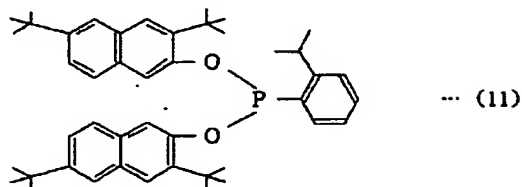
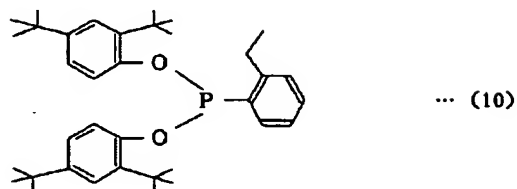
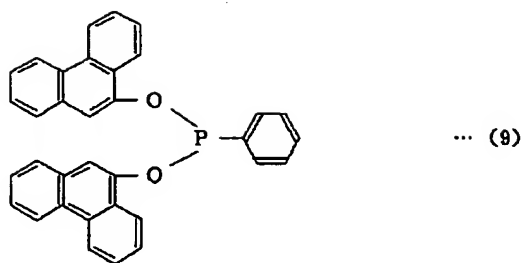


... (7)



... (8)

【0018】  
【化6】



【0019】本発明によるヒドロホルミル化法の特徴は、リン配位子として従来用いられて来たホスフィン化合物やホスファイト化合物に替わり、特定構造を有するホスホナイト化合物を用いる点にある。ホスホナイト化合物は、リン原子上の3つの置換基のうち、一つの置換基のみがP-C結合を有し、他の2つの置換基がP-O結合を有する化合物であり、この化合物の構造がヒドロホルミル化反応生成物の生成比に重要な影響を与える。また、ホスホナイト化合物の場合、リン原子に電気陰性度の大きく異なる酸素原子と炭素原子の両方が結合していることが、リン原子の電子的状態に影響を及ぼしており、この環境の変化は $^{31}\text{P}$ 核磁気共鳴分光光度法( $^{31}\text{P}$  NMR法)の測定における化学シフトの差によって観察し得る。また、非環状ホスホナイト化合物のうち、一般式(II)で示される $\text{Ar}^2$ 及び/又は $\text{Ar}^3$ が置換基を有する芳香族炭化水素基であるホスホナイト化合物は、配位子としての高い安定性を有し、それにより、反応速度の向上がもたらされるという利点がある。

【0020】本発明の非環状ホスホナイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応においては、既存のホスフィン化合物やホスファイト化合物を用いた場合に比較して、高い反応活性、高い生成物の直鎖異性体選択性及び副反

応であるオレフィンの還元反応の抑制を発現する。特に副反応であるオレフィンの還元反応は顕著に抑制され、これは前述したように、本発明のホスホナイト化合物のリン原子の電子状態が、既存のホスフィン化合物やホスファイト化合物の電子状態とは大きく異なることに起因するものと考えられる。また、本発明のホスホナイト化合物は1つのP-C結合と2つのP-O結合を有するため、ホスフィンやホスファイト等の配位子とは立体効果が異なり、その結果、既存の配位子とは異なる反応活性、選択性及びオレフィン還元性を発現するものと考えられる。

【0021】本発明のヒドロホルミル化反応において、反応原料として使用されるオレフィン性化合物は、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも一つ有する有機化合物であれば特に制限は無く、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ヘキセン、ヘキサジエン、オクテン、オクタジエン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、イコセン、ドコセン、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、シクロヘキセン、および、プロピレン-ブテン混合物、 $n$ -ブテン-2-ブテン-イソブチレン混合物、 $n$ -ブテン-2-ブテン-イソブチレン-ブタジエン混合物等の低級オレフィン混合物、プロピレン、 $n$ -ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体~四量体のようなオレフィン性オリゴマー異性体混合物等のオレフィン性炭化水素、アクリロニトリル、アリルアルコール、1-ヒドロキシ-2, 7-オクタジエン、3-ヒドロキシ-1, 7-オクタジエン、オレイルアルコール、1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、オレイン酸メチル等のヘテロ原子基置換オレフィン類等が挙げられる。

【0022】本発明に使用される第8族金属化合物としては第8族金属である、ロジウム、コバルト、白金、イリジウム、パラジウム、ルテニウム、及びこれらの混合物より選ばれる金属の化合物が挙げられ、好ましい金属の種類としてはロジウム、コバルト、白金が挙げられ、特に好ましいのはロジウムである。第8族金属化合物としては、例えば、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、ギ酸ロジウム、塩化ロジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸カリウムのようなロジウムの無機または有機酸塩、アルミナ、シリカ、活性炭などの担体に担持されたロジウム金属、ロジウムジカルボニルアセチルアセトナートのようなロジウムのキレート性化合物、テトラロジウムドデカカルボニル、ヘキサロジウムヘキサデカカルボニル、 $\mu$ ,  $\mu'$ -ジクロロロジウムテトラカルボニル、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$  (CODは1, 5-シクロオクタジエンを表わす。)、 $[\text{Rh}(\mu\text{-S-t-Bu})(\text{CO})_2]_2$ のようなロジウムのカルボニル錯化合物が挙げられる。その他の第8族金属化合物としては、例えば、ジコバルトオクタカルボニル、ステ



アリン酸コバルト等のコバルト化合物、白金酸、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム、第二白金酸カリウム等の白金化合物、三塩化イリジウム、イリジウムカルボニル等のイリジウム化合物、三塩化ルテニウム、テトラアンミンヒドロキソクロロルテニウムクロリド等のルテニウム化合物等が挙げられる。また、第8族金属化合物の添加形態は特に制限されない。

【0023】第8族金属化合物の使用量は特に制限されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界はあるが、通常ヒドロホルミル化反応帯域における濃度が金属原子換算で、反応溶媒1リットルに対し0.05mg〜5g、好ましくは0.5mg〜1gの範囲から選ばれる。

【0024】本発明の非環状ホスホナイト化合物は、予め上記の第8族金属化合物と錯体を形成させて用いることができる。ホスホナイト化合物を含む第8族金属錯体は、第8族金属化合物と該前記のホスホナイト化合物とから公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。また、場合によっては第8族金属化合物と前記ホスホナイト化合物とをヒドロホルミル化反応帯域に供給し、そこで錯体を形成させて用いることもできる。

【0025】本発明のホスホナイト化合物の使用量は特に制限されるものではなく、通常は第8族金属1モル当たり約0.001〜1000モル、好ましくは0.1〜200モルの範囲から選ばれる。ヒドロホルミル化反応を行うにあたって反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることが出来る。好ましい溶媒の具体例は、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、ジ-n-オクチルフタレート等のエステル類、アルデヒド縮合体等のヒドロホルミル化反応時に副生する高沸点成分等が挙げられ、オレフィン性化合物自体を溶媒として用いることもできる。

【0026】本発明のヒドロホルミル化反応を行う際の反応条件としては、従来用いられてきた条件が使用でき、反応温度は、通常15〜200℃、好ましくは50〜150℃の範囲から選ばれ、反応圧力は、通常常圧〜200気圧、好ましくは5〜100気圧、特に好ましくは5〜50気圧の範囲から選ばれる。水素と一酸化炭素のモル比 ( $H_2 / CO$ ) は通常10/1〜1/10、好ましくは1/1〜6/1の範囲から選択される。

【0027】ヒドロホルミル化反応の方式としては、例

えば攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽中で、連続方式又は回分方式のいずれでも行うことができる。また、生成するアルデヒド類と触媒とを分離する方法としては、蒸留等の公知の方法によって行うことができ、分離された触媒液を用いて、さらにオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を行うことができる。更に、連続的にオレフィン性化合物をアルデヒドに転化する際に、生成するアルデヒドの一部又は全部を分離した残りの反応液を、連続的にヒドロホルミル化反応槽に循環して使用することもできる。

【0028】

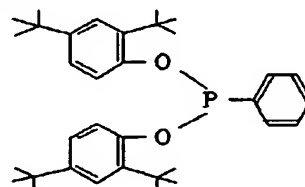
【実施例】本発明の実施の態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【0029】実施例1

内容積200mlのステンレス鋼製上下攪拌型オートクレープに、窒素雰囲気下で、溶媒としてトルエンを55ml、内部標準としてヘプタンを5ml、 $[Rh(OAc)(COD)]_2$ を39.4mg及び配位子として下記構造を有するホスホナイト化合物(3)をロジウム1モル当たり4.0mmol仕込み、オートクレープを密閉した。このオートクレープ内を窒素ガスで十分に置換した後に放圧し、プロピレン4.50gを圧入した。次いで70℃まで昇温した後、オートクレープ内に水性ガス( $H_2 / CO$ )を圧入して全圧力を10.0気圧とし、反応を開始させた。反応に使用したオートクレープ内の圧力は、自動圧力調整器を通して水性ガスを補給することにより反応終了時まで一定圧力に保たれ、0.55時間反応させた。反応終了後、反応器を室温まで冷却した。オートクレープ内の気相及び液相についてガスクロマトグラフィーにより成分分析を行い、生成したアルデヒド類、未反応のプロピレン、還元反応生成物であるプロパン等の定量分析を行い、反応活性、 $n/i$ 比、アルデヒド収率及び水添率を求めた。結果を表-1に示す。

【0030】

【化7】



... (3)

【0031】

【表1】

表-1

実施例	配位子 (mol/mol)	配位子/Rh比	反応時間 (時間)	活性 <sup>*1</sup>	n/i 比 <sup>*2</sup>	アルデヒド収率 (%)	水添率 <sup>*3</sup> (%)
1	(3)	4.0	0.55	>10.6	1.1	100	0.16

\*1 : 活性 = mol-アルデヒド生成物 / l · hr

\*2 : n/i 比 = (生成したノルマルブチルアルデヒドのmol数) /  
(生成したイソブチルアルデヒドのmol数)

\*3 : 水添率 = 生成したプロパンの収率

## 【0032】

【発明の効果】本発明のホスホナイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応は、高い反応活性及び生成アルデヒドの高い直鎖異性体選択性を示し、かつ副反応であるオ

レフィン性化合物の還元を抑制することができるので、ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施することができる。